

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-236722

(43)Date of publication of application : 03.10.1988

(51)Int.Cl.

C03B 20/00

C03B 32/00

C03C 21/00

C30B 35/00

H01L 21/22

(21)Application number : 62-070213

(71)Applicant : SHINETSU SEKIEI KK

(22)Date of filing : 26.03.1987

(72)Inventor : FUKUOKA TOSHITO

ISE YOSHIAKI

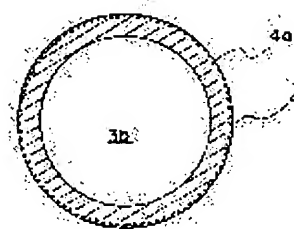
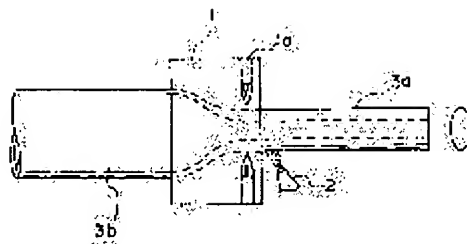
YANASE ICHIRO

## (54) QUARTZ GLASS PRODUCTS AND PRODUCTION THEREOF

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the title products for heat treatment of semiconductor wafers at elevated temperature without heat distortion by applying a solution containing specific ionizing dopant to the outer surface of a clear quartz glass and diffusing the dopant homogeneously in the glass.

**CONSTITUTION:** For example, a clear quartz glass tube 3a is allowed to move toward the heat-forming furnace 1 along the axis, as it is rotated. The tube is sprayed just before the furnace, with an acidic solution containing dopants of slow diffusion such as Al, which becomes the nuclei to induce the transformation into cristobalite, from the sprayer 2 all over the surface and heated in the furnace with the flames from the burners 1a over the softening point of the quartz glass 3a to effect impregnation of the Al atoms and formed into a prescribed shape. Thus, the title product 3b such as a furnace tube having Al atoms 4a doped on its surface layer 4 and keeping its clearness.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-236722

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)10月3日

C 03 B 20/00

7344-4G

32/00

6570-4G

C 03 C 21/00

Z-8017-4G

C 30 B 35/00

8518-4G

H 01 L 21/22

G-7738-5F

審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑯ 発明の名称 石英ガラス製品及びその製造方法

⑰ 特 願 昭62-70213

⑱ 出 願 昭62(1987)3月26日

⑲ 発 明 者 福 岡 敏 人 福井県武生市北府2丁目13番60号 信越石英株式会社武生工場内

⑲ 発 明 者 伊 勢 吉 明 福井県武生市北府2丁目13番60号 信越石英株式会社武生工場内

⑲ 発 明 者 柳 瀬 一 郎 福井県武生市北府2丁目13番60号 信越石英株式会社武生工場内

⑳ 出 願 人 信越石英株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目22番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 高橋 昌久

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

石英ガラス製品及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1) 管状又は凹状内部空間を有する半導体工業用石英ガラス製品において、表面層にクリストバライト化を誘起する核となる、拡散速度の遅い不純物元素が均一にドーピングされており、且つ透明状態を維持している事を特徴とする石英ガラス製品

2) 拡散速度の遅いイオン化不純物元素を含有する溶液を、透明石英ガラス材の外表面に付着せしめた後加熱処理する事により、該ガラス材表面層に前記イオン化不純物元素を投与させ、クリストバライト化を誘起する核となる不純物元素を均一にドーピングせしめた事を特徴とする石英ガラス製品の製造方法

3) 前記イオン化不純物元素が、アルミニウムである特許請求の範囲第2項記載の石英ガラス製品の製造方法

4) 前記加熱処理が加熱成型と同時に又はその直前位置で行われる特許請求の範囲第2項又は第3項記載の石英ガラス製品の製造方法

## 3. 発明の詳細な説明

## 「産業上の利用分野」

本発明は、高温熱処理用の半導体工業用石英ガラス製品及びその製造方法に係り、特に半導体ウエハの熱処理工程に用いられる炉芯管やベルジャその他の石英ガラス製治具に関する。

## 「従来の技術」

半導体ウエハの熱処理工程に用いられる炉芯管等には、純度が優れていて且つ汚染されにくい透明石英ガラス管を用いて形成されているが、例えば1100℃前後の高温下で熱処理を行う拡散炉等に前記石英ガラス管を使用した場合においては熱変形を起こし易く、この為使用寿命が短くなるという欠点を有していた。

一方、石英ガラス材は非晶質物質であるため、結晶性物質と比較して幾つかの利点を有しているが、欠点として不純物特にアルカリ金属等の一価

陽イオンに弱く、この為、前記透明石英ガラス管を用いた炉芯管構造では、拡散炉内のナトリウムアルカリ金属の化合物が前記炉芯管外周面に付着した場合、高温下で前記金属元素が内部へ拡散・侵入し、該侵入不純物金属が炉芯管を通過して半導体ウエハ等の被処理物にまで悪影響を及ぼす場合もある。

かかる欠点を改良する為に例えば、特公昭47-1477号において、前記透明石英外周面に、石英の変態結晶が結合された微細結晶層、特にクリストバライト層を形成し、該クリストバライト層により前記不純物の侵入を阻止するとともに、高温下における前記石英管の変形を防止せんとした技術が提案されている。

「発明が解決しようとする問題点」

そしてこのようなクリストバライト層を形成する方法として、前記公報中に粉末状の最純粋のクリストバライト石を吹付けた後、火炎により又は加熱炉内で石英ガラス管表面に焼付ける旨記載されているが、かかる形成方法では、前記粉末状ク

状のクリストバライト石の吹付けを行う方法も考えられるが、かかる方法では、出荷前に行われるフッ化水素洗浄工程時に前記クリストバライト石が溶解してしまい、意味をなさなくなってしまう。

一方、前記従来技術のように粉末状のクリストバライト石の吹付けを行わず、 $\text{SiO}_2$ の外に追加の元素を含む溶解体を前記石英ガラス管表面に蒸着させた後、熱処理をする方法（特公昭52-10467号）も提案されているが、かかる従来技術は単に付着ムラを防止し得るのみで、やはり石英ガラス管表面に、微細結晶層を成長する核として機能する溶解体が顕在的に存在する為に、加熱成形時の短時間の加熱により前記微細結晶層が発現してしまい、出荷時の検査や溶接作業が困難になるという問題点は何等解消し得ない。

本発明はかかる従来技術の欠点に鑑み、1100℃を超えるの高温下で熱処理を行う場合においても熱変形や不純物の侵入を効果的に阻止するクリストバライト層の形成を可能にしつつ、且つ加熱成

リストバライト石を吹付ける際に付着ムラが生じやすく、出来上りのクリストバライト層の厚さが不均一になって耐熱性にバラツキを生じ、必ずしも前記欠点を円滑に解消する事が出来なかった。

又前記製法では一般に前記粉末状クリストバライト石を吹付けた後、該石英ガラス管を1800~1800℃前後まで加熱して成形を行う為に、該加熱成形中に前記微細結晶層が成長し発現してしまい、この結果溶接等の作業が不可能になってしまったり、クリストバライト化が進行してクラックが発生したりする場合もあった。

而も前記微細結晶層は常温ではクリストバライトの $\beta \rightarrow \alpha$ 転移による微細なクラックにより白色化し不透明状態にある為に、製品出荷時点で、石英ガラス管本体側に発生したクラックや不純物の混入を目視又は外観検査で判別する事が不可能となり、これらの不純物を含んだ製品が出荷されてしまう危険性があった。

かかる欠点を解消する為に、加熱成形後に粉末

型工程及び溶接作業時においては前記クリストバライト層の発現を防止し、更には製品出荷時の検査の容易化を図った石英ガラス製品を提供する事を目的とする。

又本発明の他の目的とする所は、製品出荷までの加熱成型工程中に、前記微細結晶層が発現するのを防止し、透明状態で出荷可能な高温熱処理用の石英ガラス製品の製造方法を提供する事を目的とする。

#### 「第1発明の要旨」

本発明はかかる技術的課題を達成する為に、

- ①前記ガラス材表面層に直接クリストバライト化を誘起する核となる、拡散速度の遅い不純物元素が均一にドーピングされている点、
- ②製品完成時点においては前記不純物元素を核とするクリストバライト層が発現しておらず、透明状態を維持している点、

を必須構成要件とする石英ガラス製品を提案する。

この場合前記不純物元素には、一般に半導体障

とならずに拡散速度の遅い、Al, Ca, Zn, Mg, Zr, Sn, P, Sb等の元素が適当であり、この内特に汎用性等の面からアルミニウム原子が最も好適である。

#### 「第1発明の効果」

かかる発明によれば、製品完成時点又は製品出荷時点までは、不純物元素が表面層に単にドーピングされているのみで、透明の通常のガラス状態を維持している為に、クラックや不純物の混入を目視又は外観検査で判別する事が容易であり、出荷検査が円滑に行える。

又前記不純物元素は被膜として形成されているのではなく、表面層にドーピングされているものである為に、製品完成時点又は出荷前に行われるフッ化水素洗浄工程時においても溶解する恐れがなく、而も単時間の加熱処理によりクリストバライト層が成長・発現する恐れもない為に、溶接作業等が円滑に行える。

更に本発明は、前記製品出荷後においてユーザ段階で、又は製品完成後メーカー段階で1100℃以上

の加熱温度で十数時間加熱する事により、前記不純物元素を核としてクリストバライト層を発現させる事が出来る為に、而後における熱変形の恐れを完全に阻止出来る。

而も該クリストバライト層は石英ガラス表面上に被膜として形成されているのではなく、石英ガラスと一体化している為に、前記クリストバライト層が石英ガラスの圧縮応力層として機能し、熱変形を抑制する方向に働き、前記従来技術に比較して一層熱変形が抑制される。

この場合に前記不純物元素にAl等の三価の陽イオンを用いた場合は、一価の陽イオンを捕捉してSiと同じ四価になろうとする傾向がある為に、例えばNa, K, Li等の拡散速度の早い不純物が前記クリストバライト層を突き抜けて石英ガラス中に侵入しようとしても、これを前記三価の陽イオンで捕捉し、不純物の侵入及び石英ガラスの失透を一層防止出来る。

尚、前記製品をユーザ段階で1000℃以下の加熱温度で使用する場合には、クリストバライト層が

発現する事なく透明状態のまま使用出来、その使用用途が特に限定されない。

#### 「第2発明の要旨」

第2発明は前記製品を製造するのに最も好適な製造方法を提供するもので、

前記従来技術のように、前もって追加元素とSiO<sub>2</sub>が結合した(粉状又は熔融状態にある)クリストバライトを噴霧又は蒸着させて石英ガラス材表面を被覆させるのではなく、拡散速度の遅いイオン化不純物元素を含有する溶液を、透明石英ガラス材外表面にスプレーその他の手段により付着せしめた後加熱処理する事により、該ガラス材表面層に前記イオン化不純物元素を浸透させ、前記不純物元素を均一にドーピングせしめた点にある。

この場合前記不純物元素を均一に付着させる為には、前記溶液をスプレー等で噴霧するのが最も適当である。

又前記イオン化不純物元素を含有する溶液には前述したアルミニウムイオンが含有する酸性水溶

液を用いるのがよい。

前記加熱処理は、加熱成型による熱源を利用して同時に行ってもよく、又加熱成型炉の入口部でバーナにより焼き込みを行うよう構成してもよい。

#### 「第2発明の効果」

従来技術においては、加熱成型を行う前に、頭在化しているクリストバライト被膜を透明石英ガラス材表面に膜形成するものである為に、加熱成型中又は溶接作業時等に短時間で前記クリストバライトが発現してしまうが、本発明は加熱成型前においては、イオン化不純物元素が含有された溶液を透明石英ガラス材表面に塗布し、加熱成型と同時に又はその直前位置での加熱処理によりドーピングを行う為に、加熱成型時又は溶接作業時における短時間の加熱では、前記ドーピングが進行するも、特に前記不純物元素を核とするクリストバライト層が発現するまでは至らず、製品出荷後の長時間加熱により、始めてクリストバライト層が発現するものである。

従って本発明によれば、第1発明に記載した石英ガラス製品を円滑に製造する事が出来る。

#### 「実施例」

以下、図面を参照して本発明の好適な実施例を例示的に詳しく説明する。ただしこの実施例に記載されている構成部品の寸法、材質、形状、その相対配置などは特に特定の記載がない限りは、この発明の範囲をそのみに限定する趣旨ではなく、単なる説明例に過ぎない。

第1図は本発明の実施例に係る石英ガラス製炉芯管を製造する装置で、1はバーナ1aにより炉芯管3bを製造する材料となる透明石英ガラス管3aを加熱しながら、該ガラス管3aを成型する加熱成型炉、2は該加熱成型炉1の直前位置に配設された、後記アルミニウムイオンが含有する水溶液を塗布するスプレー装置である。

かかる装置において、前記石英ガラス管3aを回転させつつ加熱成型炉1側に向け軸線方向に移動しながら、加熱成型炉1直前位置で、スプレー装置2により石英ガラス管3a全周面にアルミニウム

イオンが含有する水溶液を塗布した後、該溶液を塗布した石英ガラス管3aを加熱成型炉1内に装入し、前記バーナ1aの火炎により少なくとも石英ガラスの軟化点以上に加熱する事により、前記溶液中のイオン化アルミ原子が石英ガラス管3aの表面層に浸透しつつ所定形状に成型される。

そして成型後の炉芯管3bは、第2図に示すようにその表面層4に前記アルミ原子4aが均一にドーピングされており、且つ透明状態を維持している事が確認され、白色のクリストバライトの発生は全く無かった。

そしてかかる炉芯管3bを電気炉にて約10～15時間、1300℃前後で加熱した処、全外表面に均一にクリストバライト層4'が発生し、熱による変形は殆んどみられなかった。

従ってかかる実施例によれば前記アルミ原子4aが及び該アルミ原子4aと結合した化合物層が均一に成型後の炉芯管3b表面層4に分布しているだけなので、溶接作業や出荷検査等の製作工程中では全く通常のガラスと同様に扱う事が可能である。

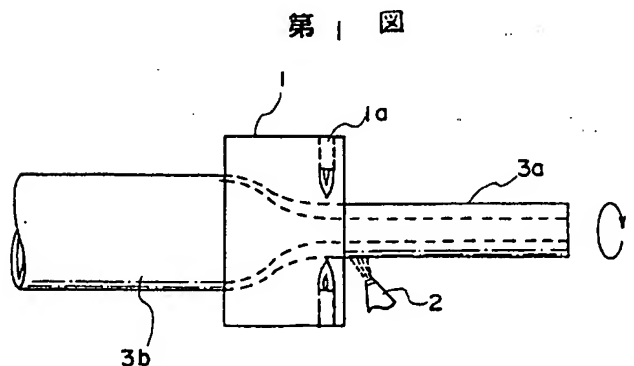
該分布（ドーピング）層4も所定肉厚で完全に均一に製作でき、前述した本発明の効果を円滑に達成し得る。

#### 4、図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例に係る石英ガラス製炉芯管を製造する装置、第2図は該装置により製造された出荷時点における炉芯管の断面図を示している。

特許出願人：信越石英株式会社

代理人：弁理士 高橋 昌久



第2図

